

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle**
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 septembre 2005 (29.09.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/090237 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C01G 31/00**

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2005/0000357

(22) Date de dépôt international : 16 février 2005 (16.02.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0401799 23 février 2004 (23.02.2004) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : BATSCAP [FR/FR]; Odet, F-29500 Ergue-Gaberic (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GUY-OMARD, Dominique [FR/FR]; 3, rue de la Motte, F-44880 Sautron (FR). DUBARRY, Matthieu [FR/FR]; 46, Quai Magellan, F-44000 Nantes (FR). DESCHAMPS, Marc [FR/FR]; 14, allée Louis Feunten, F-29000 Quimper (FR). GAUBICHER, Joël [FR/FR]; 56, rue du Maine, F-44000 Nantes (FR).

(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A LITHIUM AND VANADIUM OXIDE

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UN OXYDE DE LITHIUM ET DE VANADIUM.

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing a lithium and vanadium oxide and the thus obtained products consisting in preparing a precursor gel by reacting hydrogen peroxide with $V_2O_5-\alpha$ in an aqueous medium in the presence of a lithium precursor and in exposing said gel to a heat treatment in an oxidant atmosphere at a temperature ranging from 260 °C to 580 °C. A compound of a formula $Li_{1+\alpha} V_3O_8$, (0,1≤α≤0,25) consists of needle-shaped grains having a bimodal distribution, wherein the length (L) of the first distribution needles ranges from 10 to 50 μm and the length (L) of the second distribution needles ranges from 1 to 10 μm. When l is the grain width, L the length and e the thickness thereof, said dimensions are such as $4 < L/l < 100$ et $4 < L/e < 100$.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'un oxyde de lithium et de vanadium, ainsi que le produit obtenu. Le procédé consiste à préparer un gel précurseur par réaction de peroxyde d'hydrogène avec $V_2O_5-\alpha$ en milieu aqueux, en présence d'un précurseur de lithium, puis à soumettre ledit gel à un traitement thermique sous atmosphère oxydante à une température entre 260°C et 580°C. Le composé répondant à la formule $Li_{1+\alpha} V_3O_8$, (0,1≤α≤0,25) est constitué de grains en forme d'aiguilles présentant une répartition bimodale, les aiguilles d'un premier mode ayant une longueur L de 10 à 50 μm, les aiguilles d'un second mode ayant une longueur L de 1 à 10 μm. Si l est la largeur des grains, L leur longueur et e leur épaisseur, ces dimensions sont telles que $4 < L/l < 100$ et $4 < L/e < 100$.

WO 2005/090237 A2

Procédé de préparation d'un oxyde de lithium et de vanadium

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un oxyde de lithium et de vanadium, ainsi que le produit obtenu.

Les propriétés principales recherchées pour un matériau destiné à être utilisé comme matière active de cathode dans une batterie au lithium sont une énergie spécifique (qui est le produit de la capacité par le potentiel moyen) élevée et une longue durée de vie en cyclage. Le matériau $Li_{1+\alpha}V_3O_8$, ($0,1 \leq \alpha \leq 0,25$), répond à ces critères et de nombreux procédés de préparation sont décrits dans l'art antérieur.

Il est connu notamment de préparer $Li_{1+\alpha}V_3O_8$ à partir de Li_2CO_3 et de V_2O_5 sous forme de poudre.

Hammou, et al. [Electrochim. Acta, 13 (1988) 1719] décrit un procédé pour la préparation de $Li_{1+\alpha}V_3O_8$ dans lequel les réactifs réagissent à l'air pendant 6 h à 590°C. Cette température est cependant très proche de la température de fusion et il en résulte un frittage de la poudre qu'il est nécessaire de broyer avant de l'utiliser pour la préparation d'une électrode composite.

US-6,136,476 décrit un procédé dans lequel les réactifs sont chauffés à une température inférieure à la température de fusion, de préférence entre 350°C et 550°C, après avoir mélangé les réactifs à l'aide de divers moyens en vue de réduire la dimension de particules et d'homogénéiser la distribution de la taille des grains.

Chaloner-Gill, et al [J. Electrochem. Soc., 147, (10) 3575-3578 (2000)] décrit un procédé comportant une succession d'étapes, à savoir : broyage du mélange de réactifs, chauffage à l'air à 585°C pendant 16 h, refroidissement et rebroyage, second chauffage à l'air à 585°C pendant 16 h, réaction avec Li_2S .

US-5,520,903 décrit un procédé consistant à broyer les réactifs en vue de les mélanger et de réduire la dimension des grains, à compresser pour former une poudre compacte, puis à chauffer le mélange compressé à une température entre 580 et 585°C. Dans ce cas, le produit obtenu est un agglomérat de grains monocristallins soudés entre eux qu'il est

nécessaire de broyer avant de l'utiliser comme matériau d'électrode. Le broyage donne certes des grains libres, mais il provoque également la perte de la morphologie monocristalline en bâtonnets et des grains polycristallins 5 écrasés sont obtenus.

FR-2 831 715 décrit un procédé consistant à mélanger les précurseurs en poudre dans des proportions stoechiométriques, dans des conditions qui donnent une densité inférieure à 1,5 et des dimensions de grains dans des fourchettes précises, à chauffer à une température entre 565°C et 10 585°C que l'on maintient pendant 30 min à 10 h, puis à désagglomérer la poudre obtenue.

De manière générale, les procédés précités pour la préparation de $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ sont longs et, à cause du traitement 15 thermique à haute température, les grains sont relativement gros, ce qui est défavorable à leur utilisation comme matériau d'électrode positive pour batteries au lithium.

D'autres procédés, mettant en œuvre des précurseurs gélifiés, ont également été étudiés.

20 Par G. Pistoia, et al., [J. Electrochem. Soc., 137, 2365 (1990)], on connaît un procédé de préparation d'un précurseur gélifié de $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ ($0,1 \leq \alpha \leq 0,25$), par dissolution de $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ dans une solution aqueuse de LiOH et par chauffage à 50°C sous atmosphère d'azote. Le gel se forme 25 après plusieurs dizaines d'heures.

Par Jinggang Xie, et al., [Mat. Letters., 57, 2682 (2003)], on connaît un procédé de préparation d'un gel de LiV_3O_8 par addition d'une poudre de $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$ à un gel de V_2O_5 préparé au préalable par polycondensation d'acide vanadique. 30 L'acide est lui même obtenu par passage d'une solution de métavanadate de sodium, NaVO_3 , à travers une colonne échangeuse d'ion H^+/Na^+ . L'ensemble du processus comprend un grand nombre d'étapes qui se déroulent sur plusieurs dizaines d'heures, avec une utilisation de résine échangeuse 35 d'ions qui est fastidieuse et onéreuse.

Les divers procédés de préparation d'oxyde de Li et de V à partir de précurseurs gélifiés comprennent de nombreuses étapes dont certaines sont fastidieuses. En outre, les pré-

curseurs utilisés sont souvent onéreux et leur utilisation est délicate, notamment en raison de leur toxicité.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé simple et rapide pour la préparation d'un oxyde de lithium et de vanadium $Li_{1+\alpha}V_3O_8$, ainsi que le produit obtenu par ledit procédé.

Le procédé selon la présente invention consiste à préparer un gel précurseur par réaction de peroxyde d'hydrogène avec $V_2O_5-\alpha$ en milieu aqueux, en présence d'un précurseur de lithium, puis à soumettre ledit gel à un traitement thermique sous atmosphère oxydante à une température entre 260°C et 580°C.

Le précurseur de lithium peut être choisi parmi $LiOH$, H_2O , $LiCl$, $LiNO_3$, ou un sel de lithium d'un acide carboxylique, choisi par exemple parmi l'acétylacétonate de lithium, l'acétate de lithium, le stéarate de lithium, le formiate de lithium, l'oxalate de lithium, le citrate de lithium, le lactate de lithium, le tartrate de lithium, le pyruvate de lithium. Parmi les sels d'acide carboxylique, les sels dont l'anion a une courte chaîne sont préférés, pour éviter les phénomènes de réduction de $Li_{1+\alpha}V_3O_8$ lors du traitement thermique.

Le précurseur de lithium est introduit sous forme de poudre ou sous forme de solution aqueuse dans le milieu réactionnel. Il peut être introduit dans la solution aqueuse de peroxyde en même temps que $V_2O_5-\alpha$. Il peut aussi être introduit dans la solution de peroxyde après l'addition de $V_2O_5-\alpha$, c'est-à-dire au cours de la formation du gel, mais avant la fin de la gélification. Le début de formation du gel s'observe dès 3 min après l'addition de $V_2O_5-\alpha$ à la solution de peroxyde. Le gel est complètement formé après un mûrissement d'environ 30 min.

Le précurseur de lithium peut être un produit du commerce, utilisable sans broyage préliminaire.

La durée du traitement thermique est comprise entre environ 10 min et environ 10 heures. Si la durée est inférieure à 10 min, il reste de l'eau résiduelle dans le

composé final. Une durée de 10 heures est suffisante pour obtenir la taille maximale des grains de $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$.

Les quantités respectives de précurseur de Li et de $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ dans le milieu réactionnel sont de préférence telles que :

- $0,16 \text{ mol.l}^{-1} < [\text{Li}] < 0,55 \text{ mol.l}^{-1}$
- $0,22 \text{ mol.l}^{-1} < [\text{V}_2\text{O}_5] < 0,75 \text{ mol.l}^{-1}$
- $1,15 < [\text{V}_2\text{O}_5]/[\text{Li}] < 1,5$

La concentration en peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel est comprise entre 10% et 50% en volume.

Lorsque le rapport $[\text{V}_2\text{O}_5]/[\text{Li}]$ est compris dans l'intervalle précité, on obtient un gel contenant uniquement LiV_3O_8 , alors qu'un excès de V_2O_5 ou de précurseur de Li donne un gel contenant en outre soit V_2O_5 , soit LiVO_3 . Des concentrations trop élevées en réactifs peuvent provoquer une effervescence, alors que des concentrations trop faibles donnent des précipités, et non pas des gels.

Le composé obtenu par le procédé de l'invention répond à la formule $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$, ($0,1 \leq \alpha \leq 0,25$) et il est constitué de grains en forme d'aiguilles présentant une répartition bimodale, les aiguilles d'un premier mode ayant une longueur L de 10 à 50 μm , les aiguilles d'un second mode ayant une longueur L de 1 à 10 μm . Si ℓ est la largeur des grains, L leur longueur et e leur épaisseur, ces dimensions sont telles que $4 < L/\ell < 100$ et $4 < L/e < 100$. Le procédé selon l'invention permet d'obtenir le composé $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ sous une forme pure. L'analyse par diffraction des rayons X confirme l'absence de traces d'impuretés, notamment de V_2O_5 .

Un composé $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ selon la présente invention peut être avantageusement utilisé comme matière active pour l'électrode positive d'une batterie rechargeable, qui constitue un autre objet de la présente invention.

Dans un mode de réalisation particulier, une électrode positive selon la présente invention est constituée par un matériau composite qui contient :

- un composé $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ obtenu par le procédé de la présente invention, comme matière active,
- un matériau conférant une conduction électronique

- un liant conférant une tenue mécanique
- éventuellement un composé conférant une conduction ionique.

La teneur en matière active du matériau composite de l'électrode positive est comprise de préférence entre 40 et 5 90% en masse, plus particulièrement entre 80 et 90% en masse. La teneur en matériau conférant une conduction électronique est comprise de préférence entre 5 et 20% en masse, plus particulièrement entre 10 et 15% en masse. La teneur en 10 liant est comprise de préférence entre 5 et 15 % en masse. La teneur en composé conférant une conduction ionique est de préférence inférieure à 15% en masse. Elle peut être nulle.

Le liant du matériau composite de l'électrode positive peut être constitué par un polymère non solvatant. Le 15 polymère non solvatant peut être choisi parmi les homopolymères et les copolymères de fluorure de vinylidène, les copolymères d'éthylène, de propylène et d'un diène, les homopolymères et les copolymères de tétrafluoroéthylène, les homopolymères et les copolymères de N-vinylpyrrolidone, les 20 homopolymères et les copolymères d'acrylonitrile et les homopolymères et les copolymères de méthacrylonitrile. Le poly(fluorure de vinylidène) est particulièrement préféré. Le polymère non solvatant peut porter des fonctions ioniques. A titre d'exemple d'un tel polymère, on peut citer 25 les sels de polyperfluoroéther sulfonate, dont certains sont commercialisés sous la dénomination Nafion®, et les sels de polystyrène sulfonate.

Le liant du matériau composite de l'électrode positive peut en outre être un polymère solvatant. Il peut être choisi 30 par exemple parmi les polyéthers de structure linéaire, peigne ou à blocs, formant ou non un réseau, à base de poly(oxyde d'éthylène) ; les copolymères contenant le motif oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène ou allylglycidyléther ; les polyphosphazènes ; les réseaux réticulés à base de polyéthylène glycol réticulé par des isocyanates ; les copolymères d'oxyéthylène et d'épichlorhydrine ; et les réseaux obtenus par polycondensation et portant des groupements qui 35 permettent l'incorporation de groupements réticulables.

Le liant du matériau composite de l'électrode positive peut en outre être un mélange de polymère solvatant et de polymère non solvatant.

Un ou plusieurs composés polaires aprotiques peuvent 5 être ajouté au matériau composite constituant l'électrode positive. Ces composés peuvent être choisis parmi les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles.

10 Le composé conférant des propriétés de conduction électronique au matériau constituant l'électrode positive est de préférence un noir de carbone qui ne catalyse pas l'oxydation de l'électrolyte à potentiel élevé. De nombreux noirs de carbone du commerce répondent à cette condition. On 15 peut citer en particulier le composé Ensagri Super S® commercialisé par la société Chemetals.

Le composé conférant une conduction ionique au matériau constituant l'électrode positive est de préférence un sel de lithium, choisi avantageusement parmi LiClO₄, LiPF₆, LiAsF₆, 20 LiBF₄, LiR_FSO₃, LiCH₃SO₃, les bisperfluoroalkyl sulfonimidures de lithium, les bis- ou les trisperfluorosulfonylméthides de lithium.

Une électrode positive composite selon l'invention peut 25 être élaborée en mélangeant la matière active et le noir de carbone dans une solution du liant dans un solvant approprié, en épandant le mélange obtenu sur un disque métallique servant de collecteur (par exemple un disque d'aluminium), puis en évaporant le solvant. Le solvant est choisi en fonction du liant utilisé.

30 Une électrode positive selon l'invention peut aussi être élaborée par extrusion d'un mélange de ses constituants.

Une électrode ainsi constituée peut être utilisée dans une batterie comprenant une électrode positive et une électrode négative séparée par un électrolyte comprenant un sel de lithium en solution dans un solvant. Le fonctionnement 35 d'une telle batterie est assuré par la circulation réversible d'ions lithium dans l'électrolyte entre les

électrodes. L'un des objets de la présente invention est une batterie dans laquelle l'électrolyte comprend un sel de lithium en solution dans un solvant, caractérisée en ce qu'elle comprend une électrode positive contenant comme matière active le composé $Li_{1+\alpha}V_3O_8$ préparé selon le procédé de la présente invention. Lors de l'assemblage de la batterie, on utilise pour constituer l'électrode positive, un oxyde $Li_{1+\alpha}V_3O_8$ ($0,1 \leq \alpha \leq 0,25$), la batterie ainsi constituée se trouvant à l'état chargé.

10 Dans une batterie selon l'invention, l'électrolyte comprend au moins un sel de lithium en solution dans un solvant. Comme exemple de sel, on peut citer $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, LiR_FSO_3 , $LiCH_3SO_3$, $LiN(R_FSO_2)_2$, $LiC(R_FSO_2)_3$ et $LiCF(R_FSO_2)_2$, R_F représentant un groupe perfluoroalkyle ayant 15 de 1 à 8 atomes de carbone ou un atome de fluor.

Le solvant de l'électrolyte peut être constitué par un ou plusieurs composés polaires aprotiques choisis parmi les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones 20 linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles. Le solvant est constitué de préférence par au moins deux carbonates choisis parmi le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle et le carbonate de méthyle et d'éthyle.

25 Le solvant de l'électrolyte peut en outre être un polymère solvatant. Comme exemples de polymères solvatants, on peut citer les polyéthers de structure linéaire, peigne ou à blocs, formant ou non un réseau, à base de poly(oxyde d'éthylène) ; les copolymères contenant le motif oxyde 30 d'éthylène ou oxyde de propylène ou allylglycidyléther ; les polyphosphazènes ; les réseaux réticulés à base de polyéthylène glycol réticulé par des isocyanates ; les copolymères d'oxyéthylène et d'épichlorhydrine tels que décrits dans FR-9712952 ; et les réseaux obtenus par poly- 35 condensation et portant des groupements qui permettent l'incorporation de groupements réticulables. On peut également citer les copolymères à blocs dans lesquels certains blocs portent des fonctions qui ont des propriétés rédox.

Le solvant de l'électrolyte peut en outre être un mélange d'un composé liquide aprotique polaire choisi parmi les composés polaires aprotiques cités ci-dessus et d'un polymère solvatant. Il peut comprendre de 2 à 98% en volume 5 de solvant liquide, suivant que l'on souhaite un électrolyte plastifié avec une faible teneur en composé aprotique polaire, ou un électrolyte gélifié avec une teneur élevée en composé aprotique polaire. Lorsque le solvant polymère de l'électrolyte porte des fonctions ioniques, le sel de 10 lithium est facultatif.

Le solvant de l'électrolyte peut aussi être un mélange d'un composé polaire aprotique tel que défini ci-dessus ou d'un polymère solvatant tel que défini ci-dessus, et d'un polymère polaire non solvatant comprenant des unités contenant au moins un hétéroatome choisi parmi le soufre, l'oxygène, l'azote et le fluor. Un tel polymère non solvatant peut être choisi parmi les homopolymères et les copolymères d'acrylonitrile, les homopolymères et les copolymères de fluorovinylidène, et les homopolymères et les copolymères de 15 N-vinylpyrrolidone. Le polymère non solvatant peut en outre être un polymère portant des substituants ioniques, et notamment un sel de polyperfluoroéther sulfonate (tel qu'un Nafion® précité par exemple) ou un sel de polystyrène sulfonate. 20

Dans un autre mode de réalisation, l'électrolyte de la batterie de la présente invention peut être un solide conducteur inorganique, choisi parmi les composés désignés habituellement par Lisicon, c'est-à-dire des solutions solides Li_4XO_4 - Li_3YO_4 ($\text{X} = \text{Si}$ ou Ge ou Ti ; $\text{Y} = \text{P}$ ou As ou 25 V), Li_4XO_4 - Li_2AO_4 ($\text{X} = \text{Si}$ ou Ge ou Ti ; $\text{A} = \text{Mo}$ ou S), Li_4XO_4 - LiZO_2 ($\text{X} = \text{Si}$ ou Ge ou Ti ; $\text{Z} = \text{Al}$ ou Ga ou Cr), Li_4XO_4 - Li_2BXO_4 ($\text{X} = \text{Si}$ ou Ge ou Ti ; $\text{B} = \text{Ca}$ ou Zn), LiO_2 - GeO_2 - P_2O_5 , LiO_2 - SiO_2 - P_2O_5 , LiO_2 - B_2O_3 - Li_2SO_4 , LiF - Li_2S - P_2S_5 , Li_2O - GeO_2 - V_2O_5 ou LiO_2 - P_2O_5 -PON.

35 Bien entendu, l'électrolyte d'une batterie de la présente invention peut contenir en outre les additifs utilisés de manière classique dans ce type de matériau, et notamment un plastifiant, une charge, d'autres sels, etc.

L'électrode négative de la batterie peut être constituée par du lithium métallique ou un alliage de lithium qui peut être choisi parmi les alliages β -LiAl, γ -LiAl, Li-Pb (par exemple Li₇Pb₂), Li-Cd-Pb, Li-Sn, Li-Sn-Cd, 5 Li-Sn dans différentes matrices, notamment des matrices oxygénées ou des matrices métalliques (par exemple Cu, Ni, Fe, Fe-C), Li-Al-Mn.

L'électrode négative de la batterie peut en outre être constituée par un matériau composite comprenant un liant et 10 un matériau capable d'insérer de manière réversible des ions lithium à bas potentiel rédox (désigné ci-après par matériau d'insertion), ledit matériau composite étant lithié au cours d'une étape préliminaire. Le matériau d'insertion peut être choisi parmi les matériaux carbonés, naturels ou de 15 synthèse. Ces matériaux carbonés peuvent être par exemple un coke de pétrole, un graphite, un whisker de graphite, une fibre de carbone, un méso carbone micro grains, (désigné usuellement par meso carbon micro bead), un coke de brai (désigné usuellement par pitch coke), un coke aiguille 20 (désigné usuellement par needle coke). Le matériau d'insertion peut en outre être choisi parmi les oxydes tels que par exemple Li_xMoO₂, Li_xWO₂, Li_xFe₂O₃, Li₄Ti₅O₁₂, Li_xTiO₂ ou parmi les sulfures tels que par exemple Li₉Mo₆S₆ et LiTiS₂ ou 25 parmi les oxysulfures. On peut également utiliser des composés permettant de stocker réversiblement le lithium à bas potentiel, tels que des vanadates amorphes (par exemple Li_xNiVO₄), les nitrures (par exemple Li_{2-x}Co_{0,4}N, Li_{2+x}FeN₂, Li_{7+x}MnN₄), les phosphures (par exemple Li_{9-x}VP₄), les 30 arséniures (par exemple Li_{9-x}VAs₄) et les oxydes à décomposition réversible (par exemple CoO, CuO, Cu₂O). Le liant est un liant organique stable électrochimiquement dans le domaine de fonctionnement de l'électrode négative. A titre 35 d'exemple, on peut citer les homopolymères du fluorure de polyvinylidène ou un copolymère éthylène propylène diène. Un poly(fluorure de polyvinylidène) est particulièrement préféré. Une électrode composite négative peut être élaborée en introduisant le composé carboné dans une solution du liant dans un solvant polaire aprotique, en épandant le mélange

obtenu sur un disque de cuivre servant de collecteur, puis en évaporant le solvant à chaud sous atmosphère d'azote.

Une batterie selon l'invention comprenant un électrolyte solide peut se présenter sous la forme d'une 5 succession de couches constituées respectivement par le matériau de l'électrode positive selon l'invention et son collecteur de courant, l'électrolyte solide, et l'électrode négative et éventuellement son collecteur de courant.

Une batterie selon l'invention comprenant un électrolyte liquide peut également se présenter sous forme d'une succession de couches constituées respectivement par le matériau de l'électrode positive selon l'invention et son collecteur de courant, un séparateur imbibé par l'électrolyte liquide, et le matériau constituant l'électrode négative et 15 éventuellement son collecteur de courant.

La présente invention est illustrée plus en détail par les exemples donnés ci-après auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Exemple 1

20 Préparation de $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ à partir de $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$

On a préparé un composé $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ en ajoutant $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ en poudre à 25 ml d'une solution aqueuse de H_2O_2 à 30% dans un becher de 1 l sous agitation magnétique.

Plusieurs échantillons ont été préparés en faisant 25 varier, lors de l'étape de préparation du précurseur gélifié, le moment de l'addition de $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$, de $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$, ainsi que la concentration de la solution de V_2O_5 [V_2O_5] en mol.l^{-1} . Les conditions particulières des différents essais sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Echantillon	[V_2O_5] mol/l	[$\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$] mol/l	Addition de V_2O_5 après	Addition du sel de Li après	précurseur gélifié obtenu
1a	0,75	0,55	0 min	0 min	Gel LiV_3O_8
1a'	0,75	0,55	1 min	0 min	Gel LiV_3O_8
1a''	0,22	0,16	0 min	1 min	Gel LiV_3O_8
1b	0,22	0,16	0 min	3 min	Gel LiV_3O_8 + gel $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$
1c	0,22	0,16	0 min	20 min	Gel LiV_3O_8 + gel $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

L'échantillon 1b correspond à une addition de LiOH, H₂O à un gel en cours de formation. L'échantillon 1c correspond à une addition de LiOH, H₂O à un gel déjà formé.

Pour chaque échantillon de gel obtenu, le traitement 5 thermique a consisté à effectuer un chauffage à l'air à 580°C pendant 10 heures. La figure 1 représente une micrographie obtenue avec un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM 6400F de l'échantillon 1b après recuit. Il montre que le produit obtenu est constitué d'aiguilles dont 10 les dimensions ont une répartition bimodale.

Exemple 2

On a reproduit le mode opératoire de l'exemple 1, pour préparer trois échantillons en remplaçant LiOH, H₂O respectivement par LiCl (échantillon 2a), LiNO₃ (échantillon 15 2b) et l'acétate de Li (échantillon 2c).

On a utilisé une solution aqueuse à 30% en volume de peroxyde contenant 0,22 mol.l⁻¹ de V₂O₅, puis on a ajouté le sel de lithium après 3 min. Dans chaque cas, on a obtenu un gel de LiV₃O₈ après environ 30 min.

20 A chaque échantillon de précurseur gélifié, on a appliqué un traitement thermique similaire à celui de l'exemple 1.

Exemple 3

Les composés LiV₃O₈ obtenus après traitement thermique 25 dans les exemples 1 et 2 ont été utilisés comme matière active d'électrode positive et leurs performances ont été testées en batterie swagelok de laboratoire du type : Li/ électrolyte liquide (EC+DMC+LiPF₆) / (Li_{1+x}V₃O₈ + carbone + liant), fonctionnant à température ambiante.

30 Les résultats obtenus pour les différents échantillons sont indiqués sur la figure 2.

La courbe 1c du produit Jinggang Xie, avec addition tardive de précurseur de lithium à un gel déjà formé, montre les moins bons résultats. La capacité du produit 35 reste constante au cours des cycles, mais elle reste à un niveau faible, de l'ordre de 130 mAh/g.

La courbe 2a correspond à un composé obtenu par le procédé de l'invention qui n'est pas stable en cyclage.

Pour les courbes 1a, 1b, 2a, et 2b obtenues à partir de composés préparés selon le procédé proposé, on note que les 5 capacités délivrées sont similaires et de l'ordre de 180 mAh/g à un régime de décharge et de charge de 1 Li/2,5h et 1 Li/5h respectivement entre 3,7 V et 2 V. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par la technique Pistoia (courbe 3).

Revendications

1. Procédé pour la préparation d'un composé $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$, caractérisé en ce qu'il consiste à préparer un gel précurseur par réaction de peroxyde d'hydrogène avec $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ en milieu aqueux, en présence d'un précurseur de lithium, puis à soumettre ledit gel à un traitement thermique sous atmosphère oxydante à une température entre 260°C et 580°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur de lithium est choisi parmi $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}, \text{LiCl}, \text{LiNO}_3$, ou un sel de lithium d'un acide carboxylique.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le sel de lithium d'acide carboxylique est choisi parmi l'acétylacétonate de lithium, l'acétate de lithium, le stéarate de lithium, le formiate de lithium et l'oxalate de lithium.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur de lithium est introduit sous forme de poudre dans le milieu réactionnel.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur de lithium est introduit dans la solution aqueuse en même temps que $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur de lithium est introduit dans le milieu réactionnel après l'addition de $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$, avant la fin de la gélification.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la durée du traitement thermique est comprise entre 10 min et 10 heures.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les quantités respectives de précurseur de Li et de $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ dans le milieu réactionnel sont de préférence telles que :

- $0,16 \text{ mol.l}^{-1} < [\text{Li}] < 0,55 \text{ mol.l}^{-1}$
- $0,22 \text{ mol.l}^{-1} < [\text{V}_2\text{O}_5] < 0,75 \text{ mol.l}^{-1}$
- $1,15 < [\text{V}_2\text{O}_5]/[\text{Li}] < 1,5$.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel est comprise entre 10% et 50% en volume.

10. Composé de formule $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$, ($0,1 < \alpha < 0,25$) constitué de grains en forme d'aiguilles qui présentent une répartition bimodale et qui ont une largeur ℓ , une longueur L et une épaisseur e telles que :

5 - les aiguilles d'un premier mode ont une longueur L de 10 à 50 μm ,
 - les aiguilles d'un second mode ont une longueur L de 1 à 10 μm ,
 - $4 < L/\ell < 100$ et $4 < L/e < 100$.

10 11. Electrode positive pour batterie au lithium, caractérisée en ce qu'elle contient comme matière active un composé $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ selon la revendication 10.

12. Electrode positive selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle contient en outre :

15 • un liant conférant une tenue mécanique
 • un matériau conférant une conduction électronique
 • éventuellement un composé conférant une conduction ionique.

13. Electrode positive selon la revendication 12, caractérisée en ce que :

20 - la teneur en matière active est comprise entre 40 et 90 % en masse ;
 - la teneur en liant est de 5 à 15 % en masse ;
 - la teneur en matériau conférant une conduction 25 électronique est de 5 à 20% en masse ;
 - la teneur en composé conférant une conduction ionique est inférieure à 15 % en masse.

14. Electrode composite positive selon la revendication 12, caractérisée en ce que le matériau conférant une conduction électronique est un noir de carbone.

15. Electrode selon la revendication 12, caractérisé en ce que le liant est constitué par un polymère non solvatant, un polymère solvatant, ou un mélange des deux.

30 16. Electrode selon la revendication 15, caractérisée en ce que le liant contient en outre un composé polaire aprotique.

17. Electrode selon la revendication 12, caractérisée en ce que le composé conférant une conduction ionique est un

sel de lithium, choisi parmi LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , $\text{LiR}_\text{F}\text{SO}_3$, LiCH_3SO_3 , les bisperfluoroalkyl sulfonimidures de lithium, les bis- et les trisperfluorosulfonylméthides de lithium.

5 18. Batterie comprenant une électrode positive et une électrode négative séparée par un électrolyte comprenant un sel de lithium en solution dans un solvant, caractérisée en ce que l'électrode positive est une électrode selon l'une des revendications 11 à 17.

1 /1

Fig. 1

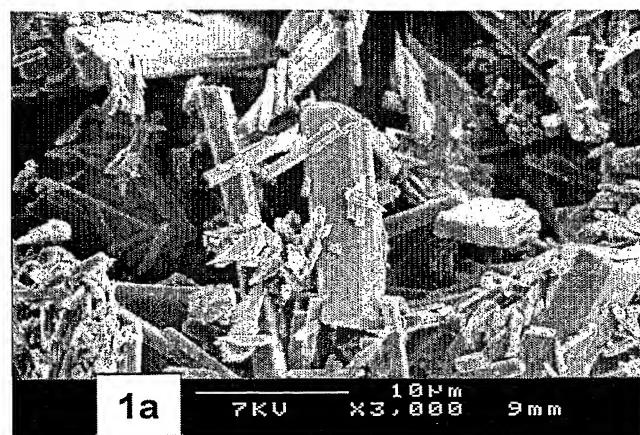


Fig. 2

